

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-117589

(43)公開日 平成5年(1993)5月14日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 183/16	P MM	8319-4 J		
C 0 1 B 35/04				
C 0 9 D 185/04	P MW	7167-4 J		

審査請求 未請求 請求項の数1(全4頁)

(21)出願番号	特願平3-283280	(71)出願人	000002255 昭和電線電纜株式会社 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号
(22)出願日	平成3年(1991)10月29日	(72)発明者	武内 健三 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電纜株式会社内
		(72)発明者	岡田 健 神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電纜株式会社内
		(74)代理人	弁理士 山田 明信

(54)【発明の名称】 耐熱部材

(57)【要約】

【構成】ポリボロシロキサン樹脂などの耐熱性ポリマーと無機充填剤とからなる塗料の耐熱塗膜を形成した耐熱部材において、基材上に有機酸金属塩の焼付けによる非晶質の薄膜を設けたことを特徴とする。

【効果】塗膜の耐熱性を良好に維持しながら、基材の防食性能を大幅に向上して、高温長時間加熱しても塗膜が基材から剥離することがない。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】基材上に、有機酸金属塩の焼付けによる非晶質の薄膜を設け、その上にポリボロシロキサン樹脂、ポリカルボシラン樹脂、ポリシラスチレン樹脂、ポリチタノカルボシラン樹脂、ポリシラザン樹脂からなる群から選ばれた一種または二種以上の樹脂と無機充填剤とを溶剤に溶解または分散させてなる塗料の塗布焼成による耐熱塗膜を設けたことを特徴とする耐熱部材。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ポリボロシロキサン樹脂などの耐熱樹脂被覆を施された耐熱部材の改良に関し、特に基材に対する防食性を向上させた耐熱部材に関する。

## 【0002】

【従来の技術】近年の急速な技術の発展に伴い、広い分野で300°Cを越える高温域で使用可能な耐熱部材が要求され、このような耐熱部材を形成するための材料は種々のものが開発されてきている。具体的な用途としては、各種調理器の内外壁、自動車のエンジン周辺部分の部材等があり、本出願人はポリボロシロキサン樹脂を主成分として各種充填剤を配合し溶剤に溶解または分散させてなる耐熱性塗料からなる塗膜を金属などの基材上に設けた被覆体を開発し、すでに提案してきた（例えば特開昭63-291962号公報）。

【0003】しかしながら、ポリボロシロキサン樹脂を主成分とする塗料による塗膜は、耐熱性は充分であるものの、得られる塗膜は半無機化していて微小なピンホールが生じるのを避けられないものであり、このピンホールは高温で使用されるにしたがって増加し、塗膜表面から基材にまで貫通してしまうことがあった。この結果、基材にはガスや液体が容易に接触して錆を生じ易く、ひいては塗膜の剥離を引き起こしてしまうという問題があった。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】以上の点に鑑みて、本発明はポリボロシロキサン樹脂などによる耐熱塗膜を有する耐熱部材において、基材の防食性能を向上させ、ひいては塗膜の剥離を防止して耐久性に優れた耐熱部材を提供することを目的とする。

## 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は即ち、基材上に、有機酸金属塩の焼付けによる非晶質の薄膜を設け、その上にポリボロシロキサン樹脂、ポリカルボシラン樹脂、ポリシラスチレン樹脂、ポリチタノカルボシラン樹脂、ポリシラザン樹脂からなる群から選ばれた一種または二種以上の樹脂と無機充填剤とを溶剤に溶解または分散させてなる塗料の塗布焼成による耐熱塗膜を設けたことを特徴とする耐熱部材に関する。

## 【0006】本発明においては、基材上に有機酸金属塩

の焼付けによる非晶質の薄膜を設けるので、基材表面が完全に覆われてガスや液体に対するバリヤー特性が向上し、基材の腐食や錆の発生を防止することができる。またこの非晶質の薄膜は耐熱塗膜との密着性も良好であり、耐熱部材全体の耐久性は向上する。

【0007】本発明における有機酸金属塩の焼付けによる非晶質の薄膜は、ケイ素やアルミニウムなどの金属の有機酸塩のうち比較的の低温で分解するものを150～500°C程度の温度で加熱して得られる酸化ケイ素(SiO<sub>2</sub>)やアルミナ(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を成膜物質とする非晶質の薄膜である。具体的にはオクチル酸ケイ素、オクチル酸アルミニウム、ナフテン酸ケイ素、ナフテン酸アルミニウムなどがある。これらの有機酸金属塩は、適当な溶剤(エタノール、キシレン、トルエンなど)に溶解または分散させてフローコートなどにより塗布した後加熱焼付けるか、あるいはCVD法を用いるなどして成膜することができる。

【0008】本発明においては上述の非晶質の薄膜を介して耐熱塗膜を形成する。耐熱塗膜を形成する塗料の樹脂は、ポリボロシロキサン樹脂、ポリカルボシラン樹脂、ポリシラスチレン樹脂、ポリチタノカルボシラン樹脂、およびポリシラザン樹脂であって、これらは主鎮にシラン、チタン、硼素等の金属元素を有し、側鎖にメチル基、フェニル基等の有機基が結合しているポリマーである。これらの樹脂は単独あるいは二種以上の混合物として塗料中の全樹脂成分中の50重量%以上使用することが望ましい。これらの樹脂の割合が塗料中の全樹脂成分中の50重量%未満であると本発明の耐熱効果が充分に得られない。なお、本発明においてはシリコーン樹脂を樹脂成分中の50重量%未満の範囲で併用することができる。ポリボロシロキサン樹脂、ポリカルボシラン樹脂、ポリシラスチレン樹脂、ポリチタノカルボシラン樹脂、およびポリシラザン樹脂は、通常無酸素下で加熱焼成され非酸化物系セラミック塗膜(SiC、B<sub>4</sub>C等)を形成するが、大気中での焼成では、側鎖の有機基が脱離し、最終的には酸化物系の薄いセラミック塗膜を形成するため、耐熱性と耐熱衝撃性に優れた塗膜となる。

【0009】また、本発明においては、耐熱性をさらに向上させる目的で上述の樹脂に無機充填剤を配合する。無機充填剤としては、酸化物系無機充填剤、例えばAl<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiO<sub>2</sub>、TiO<sub>2</sub>、ZrO<sub>2</sub>、MnO<sub>2</sub>、WO<sub>3</sub>、NiO、CoO、CuO、MoO<sub>3</sub>、Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、V<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>、AlN、SiCや、さらに複数の金属の複合酸化物による着色顔料などが例示され、これらは単独あるいは混合して使用することができる。これらの無機充填剤は、ポリボロシロキサン樹脂、ポリカルボシラン樹脂、ポリシラスチレン樹脂、ポリチタノカルボシラン樹脂、ポリシラザン樹脂からなる群から選ばれた一種また

50

は二種以上の樹脂分100重量部に対して10~300重量部配合するのが好ましい。無機充填剤を過剰に添加すると、塗膜の膜厚が不均一となり、また塗料の粘度が上昇して作業性が低下する。

【0010】そして上述の成分をトルエン、キシレン、ソルベントナフサ等の溶剤に溶解または分散させるか、あるいは予め同様の溶剤に溶解または分散させ液状にしたものと混合し充分攪拌することにより塗料が製造される。

【0011】本発明の耐熱部材は、必要であれば基材表面を処理した後、上記の有機酸金属塩を適当な厚さに焼付けて非晶質の薄膜を形成した後、上述のようにして製造された塗料をスプレーコート、フローコート、ディップコート、ロールコート等の常法により塗布し、これを400~450°Cの温度で焼成することにより製造される。

【0012】

【実施例】本発明の実施例について説明する。

【0013】実施例1

厚さ0.8mmの真鍮板基材上に、オクチル酸アルミニウムを溶剤に溶かしたものをフローコートにより塗布し500°Cで焼付けて非晶質の薄膜を形成した。この上に表に示す配合で各成分を混合して得られた塗料をスプレー

塗布し、400°Cで10分間焼付けて耐熱塗膜を形成して全体の膜厚が35μの耐熱部材を製造した。得られた耐熱部材を用いて鉛筆硬度、密着性（基盤目試験）、耐熱性（600°C×24時間加熱後の塗膜状態）、耐塩水噴霧性（5%食塩水を16.8時間噴霧後の状態）、耐酸性（5%硫酸溶液に72時間浸漬した後の塗膜状態）、耐アルカリ性（5%水酸化ナトリウム溶液に72時間浸漬した後の塗膜状態）について試験した。結果を表に示す。

10 【0014】実施例2

厚さ0.8mmの真鍮板基材上に、ナフテン酸ケイ素をCVD法により成膜して非晶質薄膜を形成した。その上に表に示す配合で各成分を混合して得られた塗料を用いて実施例1と同様にして耐熱部材を製造し、同様に試験した。結果を表に示す。

【0015】比較例1~2

厚さ0.8mmの真鍮板基材上に、表に示す配合の塗料を直接スプレー塗布して400°Cで10分間焼付け、35μの塗膜を形成した。これを用いて実施例1と同様の試験をした。結果を表に示す。

【0016】

【表1】

5  
表1

6

	実施例		比較例	
	1	2	1	2
配 沢 ポロシロキサン樹脂	100	70	100	70
シリコーン樹脂		30		30
合 合アルミナ	30	30	30	30
酸化ケイ素		20		20
酸化チタン		10		10
酸化マグネシウム	30		30	
黒色顔料	50		50	
溶剤	130	100	150	100
特 鉛筆硬度	4 H	4 H	4 H	4 H
密着性	8点	8点	8点	8点
耐熱性	良	好	良	好
性 耐塩水噴霧性	錯*1	錯*1	剥離	剥離
耐酸性	変色	変色	剥離	剥離
耐アルカリ性	軟化	軟化	剥離	剥離

\*1…クロスカット付近に錯が発生

【0017】

【発明の効果】以上、本発明の耐熱部材は、塗膜の耐熱性を良好に維持しながら、基材の防食性能を大幅に向上\*

\*して、高温長時間加熱しても塗膜が基材から剥離するこ  
とがない。